



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 202 920

Int. Cl.: C 09 b

Deutsche Kl.: 22 a - 1

Nummer: 1 202 920  
 Aktenzeichen: Z 9924 IV c/22 a  
 Anmeldetag: 18. Februar 1963  
 Auslegetag: 14. Oktober 1965

### 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuartiger, insbesondere als Grundstoff für Kugelschreiber-Farbpasten geeigneter Farbstoffe.

Man kennt eine Reihe sehr farbintensiver und brillanter Farbbasen, die jedoch nur eine geringe Beständigkeit gegen Licht besitzen. Durch Umsetzung dieser basischen Farbstoffe mit sauren Farbstoffen erhält man Produkte, die in Wasser praktisch unlöslich sind. In der britischen Patentschrift 828 394 wird die Herstellung derartiger Farbstoffe für das Spirit-Carbon-Verfahren, also für Vervielfältigungszwecke beschrieben. Diese Produkte sollen eine besonders hohe Löslichkeit in Äthylalkohol besitzen. Im Gegensatz dazu müssen Kugelschreiber-Farbpasten, die in Deutschland genormt sind, besonders hohe Echtheiten gegenüber Chemikalien und organischen Lösungsmitteln aufweisen, wobei aus Gründen der Fälschungssicherheit die Spiritusbeständigkeit, also die Unlöslichkeit in Äthylalkohol, eine der wichtigsten Eigenschaften darstellt.

Als Lösungsmittel für die Herstellung von Kugelschreiber-Farbpasten wird üblicherweise neben einigen Glykolen hauptsächlich Benzylalkohol verwendet.

Hieraus ergab sich das schwierige Problem, daß die zur Herstellung von Kugelschreiber-Farbpasten zum Einsatz gelangenden Farbstoffe in Benzylalkohol, also in einem Alkohol, eine sehr hohe Löslichkeit aufweisen, jedoch in einem anderen Alkohol, nämlich Spiritus, unlöslich sein sollen. Dieses Problem konnte ursprünglich nur durch die Verwendung der äußerst farbschwachen Kupferphthalocyaninbasen oder deren Ester gelöst werden, die jedoch alle den Nachteil zeigen, daß es sich bei ihnen nicht um einheitliche, reine Produkte handelt und daß sie sich nur zur Herstellung blauer Kugelschreiber-Farbpasten eignen. Um diesen Nachteil zu überwinden, hat man die Phthalocyanin-Farbstoffe mit Sulfonsäuregruppen versehen und diese sauren, nichtsubstantiven Farbstoffe mit bestimmten Farbbasen zu Salzen vereinigt, die den vielfältigen Anforderungen an Farbstoffen für Kugelschreiber-Farbpasten genügen sollen. Derartige Farbstoffe sind in der britischen Patentschrift 902 110 und in den USA.-Patentschriften 2 950 285 und 2 950 286 beschrieben. Es sind in diesen Patentschriften auch die vielfältigen Anforderungen angeführt, denen ein für Kugelschreiber-Farbpasten bestimmter Farbstoff entsprechen muß. Danach ist es durchaus verständlich, daß sich bisher nur einzelne wenige Farbstoffverbindungen als geeignet für Kugelschreiber-Farbpasten erwiesen haben. Das Bedürfnis für Farbstoffe der

### Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen

Anmelder:

Dr.-Ing. Bruno v. Zychlinski,  
 Mittenwald (Obb.), Innsbrucker Str. 35

Als Erfinder benannt:

Dr.-Ing. Bruno v. Zychlinski,  
 Horst Erb, Mittenwald (Obb.)

### 2

verschiedenen Farbnuancen ist deshalb keineswegs ausreichend gedeckt.

Der Erfindung liegt demnach die Herstellung von Farbstoffen besonders hoher Löslichkeit in den für Kugelschreiber-Farbpasten geeigneten organischen Lösungsmitteln, dabei jedoch äußerst geringer Löslichkeit in Wasser und niederen Alkoholen zugrunde, die eine möglichst große Skala von Farbtönen umfassen und dabei hohe Lichtechtheit mit hoher Beständigkeit gegenüber Chemikalien verbinden. Insbesondere bezweckt die Erfindung, die sehr farbintensiven und brillanten, jedoch lichtunechten Farbbasen durch chemische Anlagerungsreaktionen in einheitliche, gut reproduzierbare, neuartige Farbstoffe umzuwandeln, die neben einer hohen Löslichkeit in den für Kugelschreiber-Farbpasten geeigneten Lösungsmitteln eine hohe Lichtechtheit und einen besonders hohen Reinheitsgrad aufweisen. Ferner bezweckt die Erfindung die Schaffung eines chemischen Herstellungsverfahrens, das speziell dazu geeignet ist, die durch Umsetzung mit einem geeigneten Anlagerungsprodukt abgewandelten basischen Farbstoffe in besonders reiner Form zu erhalten.

Es wurde gefunden, daß sich diese Ziele erreichen lassen, wenn man die basischen Farbstoffe mit solchen sauren Farbstoffen umsetzt, die substantive Eigenschaften besitzen, wie sie in der Textilindustrie in sehr großer Auswahl zum Färben von Textilien zum Einsatz gelangen.

Die Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, die sich als Grundstoffe für Kugelschreiber-Farbpasten eignen, durch Umsetzung von Farbbasen mit Farbstoffsäuren zu

a) Farbstoffe der verschiedensten Farbstoffklassen, die folgende Gruppierungen in ortho- oder in peri-Stellung enthalten:

1. 2 Hydroxylgruppen,
2. 1 Hydroxylgruppe und 1 COOH-Gruppe,
3. 2 COOH-Gruppen.

b) Azofarbstoffe, die in ortho- oder peri-Stellung zur Azogruppe in einem oder in beiden aromatischen Kernen eine Hydroxyl- oder Carboxylgruppe oder in dem einen Kern eine Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppe und in dem anderen Kern des Azofarbstoffes eine Aminogruppe enthalten, z. B. o,o'-Dioxy-, o-Oxy-o'-carboxy-, o-Amino-o'-oxy-, o-Amino-o'-carboxy- und o,o'-Dicarboxy-Azofarbstoffe.

Ihrer Konstitution nach gehören die Chromier- und Beizenfarbstoffe den nachfolgenden Farbstoffklassen an:

1. Azofarbstoffe,
2. Triarylmethanfarbstoffe,
3. Anthrachinonfarbstoffe,
4. Oxazinfarbstoffe,
5. Chinonfarbstoffe.

IV. Saure Triphenylmethanfarbstoffe mit 1 bis 3 reaktionsfähigen SO<sub>3</sub>H-Gruppen, wie z. B.:

- |                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| C. I. Acid Blue 110 | (Colour-Index Nr. 42 750) |
| C. I. Acid Blue 48  | (Colour-Index Nr. 42 770) |
| C. I. Acid Blue 22  | (Colour-Index Nr. 42 755) |

Die unter I bis IV fallenden sauren, substantiven Farbstoffe stellen die bevorzugt brauchbaren Partner für die Umsetzung mit den Farbbasen dar.

Als Vertreter der brauchbaren Farbbasen seien die folgenden aufgeführt:

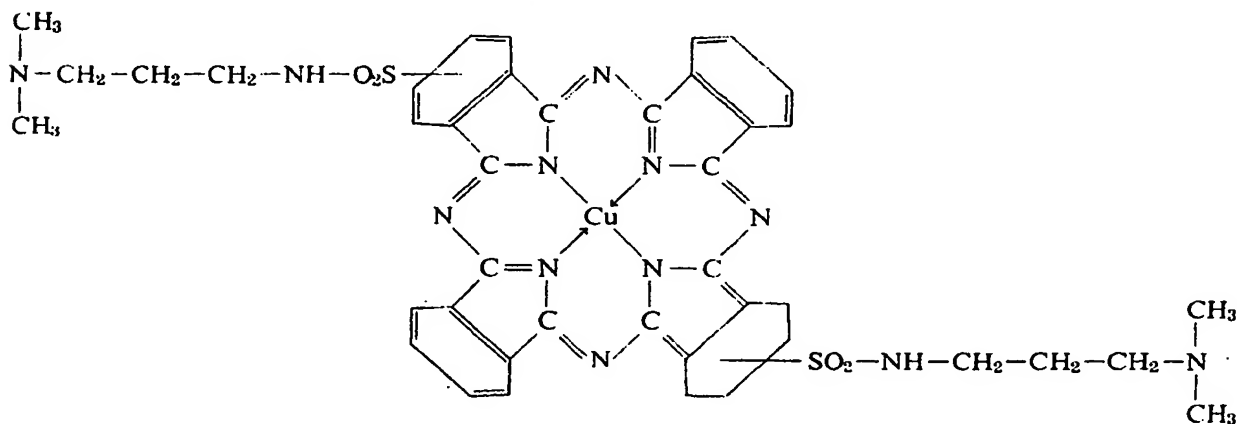
A. Triphenylmethanfarbbasen, wie z. B.:

- |                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| C. I. Solvent Blue 2    | (Colour-Index Nr. 42 563 B) |
| C. I. Solvent Blue 4    | (Colour-Index Nr. 44 045 B) |
| C. I. Solvent Blue 5    | (Colour-Index Nr. 42 595 B) |
| C. I. Solvent Red 49    | (Colour-Index Nr. 45 170 B) |
| C. I. Solvent Violett 9 | (Colour-Index Nr. 42 555 B) |
| C. I. Solvent Violett 8 | (Colour-Index Nr. 42 535 B) |
| C. I. Solvent Brown 12  | (Colour-Index Nr. 21 010 B) |
| C. I. Solvent Green 1   | (Colour-Index Nr. 42 000 B) |

B. Basische Farbstoffe, wie z. B.:

- |                      |                           |
|----------------------|---------------------------|
| C. I. Basic Blue 1   | (Colour-Index Nr. 42 025) |
| C. I. Basic Blue 5   | (Colour-Index Nr. 42 140) |
| C. I. Basic Violet 4 | (Colour-Index Nr. 42 600) |
| C. I. Basic Blue 18  | (Colour-Index Nr. 42 705) |
| C. I. Basic Blue 11  | (Colour-Index Nr. 44 040) |

C. Kupferphthalocyaninbasen, wie z. B. folgender Strukturformel:



Die Durchführung der Umsetzung erfolgt zweckmäßig wie folgt:

#### Herstellung der Lösung I

7,5 Teile einer Farbbase werden durch Zugabe der entsprechenden äquivalenten Menge einer Säure, meistens Essigsäure oder Salzsäure, in 100 Teilen heißem Wasser gelöst und filtriert.

#### Herstellung der Lösung II

10 Teile einer substantiven Farbstoffsäure werden durch Zugabe der entsprechenden äquivalenten Menge einer Base, meistens Natronlauge, in 100 Teilen heißem Wasser gelöst und filtriert.

Die filtrierte Lösung II wird unter Rühren langsam in Lösung I eingeleitet, bis gerade eine farblose Mutterlauge entsteht. Die über dem entstandenen

wasserunlöslichen Fällungsprodukt befindliche wäßrige Lösung kann je nach Art des verwendeten substantiven Farbstoffes und der Farbbase erwärmt oder zum Sieden erhitzt und nach etwa 10 Minuten durch Filtration oder Zentrifugieren vom Fällungsprodukt abgetrennt werden. Da die beiden Lösungen I und II vor der Fällung filtriert werden, kann keine wasserunlösliche Verunreinigung darin enthalten sein. Bei der Umsetzung entstehen je nach Art der eingesetzten Säure und Base wasserlösliche Salze, meistens Kochsalz oder Natriumacetat, die sich gut und ohne Schwierigkeiten aus dem Fällungsprodukt auswaschen lassen, so daß ein absolut reiner Farbstoff gewonnen wird. Nach dem Filtrieren kann der Farbstoff bei Temperaturen bis zu 100°C getrocknet werden. Zur näheren Erläuterung seien einige Beispiele der Herstellung einzelner

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Farbbasen mit mehreren basischen Gruppen verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffsäuren mit mehreren  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffsäuren mit mindestens einer  $\text{COOH}$ -Gruppe verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehrere verschiedene Farbbasen mit einer als Zentralmolekül gewählten mehrbasischen Farbstoffsäureverbin-

dung aufeinanderfolgend zur Umsetzung gebracht werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehrere verschiedene Farbsäuren mit einer als Zentralmolekül gewählten mehrsäurigen Farbbase aufeinanderfolgend zur Umsetzung gebracht werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
 Britische Patentschrift Nr. 902 110;  
 USA.-Patentschriften Nr. 2 950 285, 2 950 286,  
 2 966 418.

BEST AVAILABLE COPY